

PCT/JP99/04455

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

JINNO, Naoyoshi
Sumitomo Chemical Company,
Limited, Intellectual Property
Dept.
5-33, Kitahama 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka 541-8550
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)	
Applicant's or agent's file reference 556763	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/04455	International filing date (day/month/year) 19 August 1999 (19.08.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 21 August 1998 (21.08.98)
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 Augu 1998 (21.08.98)	10/235710	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)
30 Apri 1999 (30.04.99)	11/124523	JP	01 Octo 1999 (01.10.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/304 (July 1998)

002880208

EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 556763	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04455	国際出願日 (日.月.年) 19.08.99	優先日 (日.月.年) 21.08.98
出願人(氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 46-27874, B (東洋プロダクツ株式会社) 13. 8月. 1971 (13. 08. 71) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 61-231049, A (住友化学工業株式会社) 15. 10月. 1986 (15. 10. 86) 特許請求の範囲 & US, 4721744, A	1-6
Y	J P, 6-93070, A (日本ポリウレタン工業株式会社) 18. 11月. 1991 (18. 11. 91)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 57-108154, A (住化カラー株式会社、トヨタ自動車工業株式会社) 6. 7月. 1982 (06. 07. 82) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 52-3638, A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 12. 1月. 1977 (12. 01. 77) 特許請求の範囲 &US, 4116932, A& DE, 2523107, A1	1-6
Y	J P, 48-16880, A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 3. 3月. 1973 (03. 03. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P, 47-8156, A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 28. 4月. 1972 (28. 04. 72) 特許請求の範囲 &US, 3779945, A	1-6

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C08L 75/04, C08K 5/20, 5/13, 5/105	A1	(11) 国際公開番号 WO00/11087 (43) 国際公開日 2000年3月2日(02.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04455 (22) 国際出願日 1999年8月19日(19.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/235710 1998年8月21日(21.08.98) JP 特願平11/124523 1999年4月30日(30.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村健治(KIMURA, Kenji)[JP/JP] 〒225-0003 神奈川県横浜市青葉区新石川4丁目5番11号 Kanagawa, (JP) 福田加奈子(FUKUDA, Kanako)[JP/JP] 〒591-8002 大阪府堺市北花田町2丁目216番3-301号 Osaka, (JP) 肥後睦子(HIGO, Mutsuko)[JP/JP] 〒561-0802 大阪府豊中市曽根東町2丁目11番7-106号 Osaka, (JP)	三宅邦仁(MIYAKE, Kunihito)[JP/JP] 〒639-1042 奈良県大和郡山市小泉町2239番5号 Nara, (JP) (74) 代理人 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.) 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社 知的財産部内 Osaka, (JP) (81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITION (54) 発明の名称 ポリウレタン組成物 (57) Abstract A polyurethane composition characterized by being obtained by compounding a polyurethane with (A) a hindered phenol antioxidant and (B) an amide represented by the following general formula (I): $R_1\text{-CONH}_2$ (wherein R_1 represents C_{12-21} alkyl). The composition is highly prevented from suffering the discoloration or coloration caused by not only a nitrogen oxide gas but heat.		

(57)要約

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R_1 は、炭素数 12~21 のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とし、酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

ポリウレタン組成物

技術分野

本発明は、ポリウレタン組成物関し、詳しくは、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物に関するものである。

背景技術

ポリウレタンは、通常ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物の重付加反応によって得られるが、弾力性のある優れた物性を有しているため、繊維、フィルム、フォーム、皮革、塗料、接着剤など多くの分野で使用されている。

しかしながら、ポリウレタンは、酸化窒素性ガス等により、変着色しやすいことが知られており、特に、ポリウレタンが繊維を目的として製造される場合においては、衣料に供される等の日常の使用によって着色や変色が起こることから、高い変着色防止性が望まれていた。

またポリウレタンは、熱によっても変着色しやすいことが知られており、製造工程、加工工程に等における熱履歴により黄変がおこることから、熱による変着色防止性も望まれていた。

ポリウレタンの酸化窒素性ガス、熱等による変着色を防止する組成物として、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物が提案されている(特許公報2625508号)。

しかしながら、酸化窒素性ガスに対する変着色防止性が不充分であるのみならず熱に対する変着色防止性も不充分であるという問題があった。

またポリウレタンの酸化窒素性ガス等による変着色を防止する組成物として、アミド類を配合せしめた組成物(特開昭 46-27874 号公報)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合せしめた組成物(特公平 6-35538 号公報)等が提案されている。しかしながら前者の組成物は、熱により変着色するという問題が、後者の組成物は、酸化窒素性ガス等に対する変着色防止性が不充分であるという問題があった。

発明の開示

このような状況下に本発明者らは、酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても、優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物において、セミカルバジド系化合物の代わりに特定のアミド類を用いるすなわちヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を組み合わせることにより、意外にも酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても優れた変着色防止効果を示すポリウレタン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、ポリウレタンに、

- 10 (A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と
(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R_1 は、炭素数 12~21 のアルキル基を表す)

- を配合してなることを特徴とする変着色防止性に優れたポリウレタン組成物を提供
15 供するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

- 本発明に使用されるポリウレタンは、特に限定はなく、通常の方法によって得られたものでも良い。例えば、末端ヒドロキシ基を 2 以上有する重合体 (ポリヒ
20 ドロキシ重合体)、特にポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール等と有機ジイソシアネート化合物とを重合し、末端に有機イソシアネート基を有する中間重合体 (プレポリマー) を得、得られた中間体を不活性溶媒に溶解させた後、多官能性水素化合物を加えて鎖伸長することにより得られる。

- ここでポリヒドロキシ重合体としては、例えばポリプロピレンエーテルグリ
25 コール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール等が挙げられる。

またポリエステルグリコールとしては、例えばコハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き炭素数 2~10 程度の脂肪

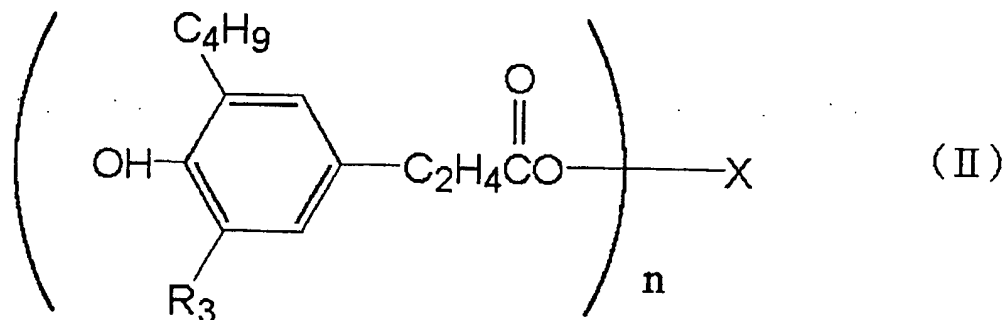
族ジカルボン酸の少なくとも1種とエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるものが挙げられる。ポリエステルグリコールには、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキシ安息香酸の如き芳香族ジカルボン酸が共重合成分として用いたものもやポリカプロラクトンポリエステル等の環状エステルの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオールなども含まれる。

また有機ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシナネート(HDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート(HDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシナネート(XDI)などの少なくとも1種が使用されるが、好ましいジイソシアネートは、TDI、MDI、HDI、HMDI、XDIなどである。

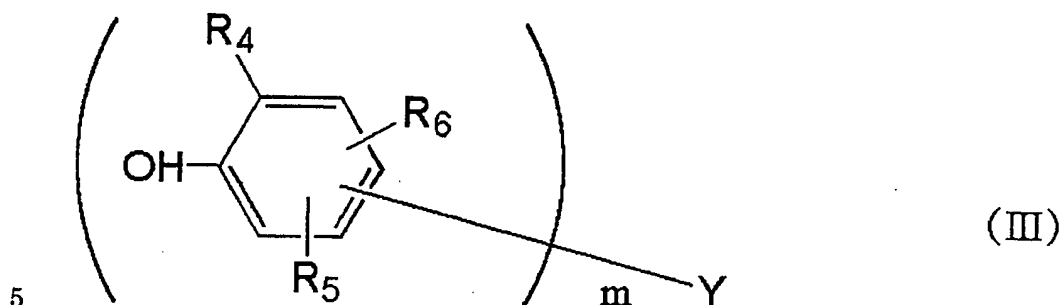
多官能性水素化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヒドラジンの如きジアミン、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールの如きジオール、水、ジヒドラジド、カーボンジヒドラジド、 β -アミノプロピオン酸ヒドラジドの如きヒドロキッド等が挙げられる。

重合反応の際に使用される不活性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド等の極性溶媒が挙げられる。

本発明は、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤と前記一般式(I)で示されるアミド類を配合してなることを特徴とするものであるが、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも1種フェノール系酸化防止剤が挙げられる。



(R_3 は、炭素数1～8のアルキル基を示す。 n は、1～4の整数を、 X はヘテロ原子および/または環状基を含んでも良い n 個の炭素数1～18のアルコール残基を表す。)



(R_4 は、炭素数1～8のアルキル基を、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、 m は1～3の整数を表す。 Y は m 個の基を表し、 m が1の場合は水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、 m が2の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数1～4のアルキリデン基を、 m が3の場合はイソシアヌル酸-N,N'-N"-トリメチレン基または1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

ここで、式(II)で示されるフェノール系酸化防止剤における R_3 は、炭素数1～8のアルキル基を表すが、かかるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、*t*-ブチルである。 C_4H_9 は*t*-ブチルであ

ることが好ましい。

また、Xは、ヘテロ原子および／または環状基を含んでも良いn価の炭素数1～18のアルコール残基を表すが、アルコール残基とは、アルコールのOHを除いた部分を示す。ヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、イオウ原子等が挙げられ、環状基としては、例えば2,4,6,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

Xの代表例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、2エチルヘキシルアルコール、オクチルアルコール、オクタデシルアルコール等の1価アルコールの残基、エチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2'-チオジエタノール、3,9-ビス-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8-テトラスピロ[5.5]ウンデカン等の2価のアルコールの残基、グリセリン、N,N'-N"-トリヒドロキシエチルイソシアヌル酸等の3価のアルコール残基、ペンタエリスリトール等の4価のアルコール残基などが挙げられる。

式(II)で表されるフェノール系酸化防止剤の代表例としては、例えばn-オクタデシル 3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ-1,1-ジメチルエチル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、トリエチレングリコール)ビス(3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、トリス[2-(3'5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロ-シンナモイロキシル)エチル]イソシアヌレート等が挙げられる。中でもn-オクタデシル 3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、トリス[2-(3'5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロ-シンナモイロキシル)エチル]イソシアヌレート等が好ましく使用される。

また、式(III)で示されるフェノール系酸化防止剤におけるR₄は、炭素数1～8のアルキル基を表すが、かかるアルキル基としては、前記と同様の直鎖状、

分岐鎖状、環状のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、*t*-ブチルである。

- R₅、R₆は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を表すが、ヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18
- 5 のアルキル基としては、前記と同様の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基の他に、例えばオクチルチオメチレン、2-エチルヘキシルチオメチレン、N、N'-ジメチルアミノメチレン等が挙げられる。

- Yはm価の基を表し、mが1の場合には水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、mが2の場合にはイオウ原子、酸素原子
- 10 または炭素数1～4のアルキリデン基を、mが3の場合はイソシアヌル酸-N,N'-N"-トリメチレン基または1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表すが、ヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基としては、例えば前記と同様のものが挙げられる。また炭素数1～4のアルキリデン基としては、メチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン等が挙げられる。

- 15 Yは、水素原子、メチレン基、ブチリデン基、硫黄原子、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基等があることが好ましい。

- 式(III)で示されるフェノール系酸化防止剤の代表例としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ
- 20 リス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)イソシアネート等が挙げられる。なかでも1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-
- 25

ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル) イソシアネート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン等が好ましく使用される。

- 5 ヒンダードフェノール系酸化防止剤は2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常 0.05 重量部から 5 重量部程度である。

(B) の前記一般式 (I) で示されるアミド類における R_1 は、炭素数 12~21 のアルキル基を表し、例えばドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エコシル、ヘニコシル基などが挙げられる。

- 10 好ましいアミド類(I)の代表例としては、例えばベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。なかでも R_1 が炭素数 18~21 のアルキル基であるものを使用することがとりわけ好ましく、耐水抽出性等にも優れるので、例えば染色工程を経る繊維用ポリウレタン分野などにおいては特に有利となる。

- アミド類(I)は、2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常 0.01 重量部から 10 重量部である。ポリウレタンに対する脂肪酸アミドの配合量が 0.01 重量部未満であると、その効果が充分ではなくなる傾向にあり、一方、10 重量部を超えても配合量に見合う効果が得られず経済的に好ましくない。

- また本発明においては、必要に応じて、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、トリアジン系等の紫外線吸収剤、
20 ヒンダードアミン系光安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤、セミカルバジド系化合物等の安定剤、更には、顔料、染料、充填剤等の配合剤を配合することもできる。

- 紫外線吸収剤の具体例としては、次のようなものをあげることができる。2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾ
25 トリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベ

- ンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-ヘキサデシル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチル 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、メチル 3-
 10 -[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-
 15 -イル]-5-オクチルオキシフェノールなど。

ヒンダートアミン系光安定剤の具体例としては、次のようなものを挙げることができる。

- ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-メチル-2-
 20 -(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシ
 25 レート、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサ

- メチレン | (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ |]、コ
ハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6,
6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)
エチレンジアミンと2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペン
5 タメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンとの
重縮合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3,
9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テ
トラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンと1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン
酸との重縮合物、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-
10 ピペリジル) セバケートなど。

- ベンゾフラノン系安定剤としては、例えば、5, 7-ジ-*t*-ブチル-3-(3,
4-ジメチルフェニル) 3H-ベンゾフラン-2-オンなどが挙げられる。セミ
カルバジド系化合物としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-
ジメチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン) ビス(N,
15 N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン) ビス
(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)
ビス(N, N-ジ-*i*-プロピルセミカルバジド)、 α , α -(*p*-キシリレン)
ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、1, 4-シクロヘキシレンビス(N,
N-ジメチルセミカルバジド) などが挙げられる。

- 20 各種の安定剤、配合剤をポリウレタンに配合する方法としては、製造工程の任
意の段階で配合できる。例えば、直接、ポリウレタンに添加もしくは、その原料
に加えても良く、また、溶媒を使用する場合には、あらかじめ少量の溶媒に分散
もしくは、溶解させて加えることもできる。望ましくは、プレポリマーの鎖伸長
剤との反応終了後に配合することが好ましい。

- 25 本発明によれば、ポリウレタンにフェノール系酸化防止剤とアミド類(I)を配
合することにより、酸化窒素性ガスや熱に対する変着色防止性に優れたポリウレ
タン組成物が得られるので、弾性糸、フィルム、フォーム、塗料、接着剤等の分
野で有利に用いられる。とりわけ、弾性糸として用いられる場合に、その効果は
より顕著である。

実施例

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

5

[配合]

ポリウレタン 100 重量部

供試安定剤 表1、表2に記載の量 (重量部)

10 AO-1 : 3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン

AO-2 : 1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアネート

B-1 : ベヘン酸アミド

B-2 : ステアリン酸アミド

15 C-1 : 1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)

D-1 : 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル]-ベンゾトリアゾール

実施例1 : ポリウレタンの耐 NO_x 変着色防止性

20 30mm Φ の単軸押出機を用い、下記表1の配合物を185℃で溶混練してペレット化した。得られたペレットを、650ppmのNO_xガスに1時間曝露し、曝露後の黄変度により耐NO_x変着色防止性を評価した。結果を表1に示す。

○ : 黄変なし × : 濃黄色

25 また、得られたペレットを150℃のオーブンで3時間エージングを行い、エージング後の色相を観察し、着色の度合により、耐熱変着色防止性(熱着色)を評価した。結果を表1に示す。

○ : 淡黄色 × : 濃黄色

表1

実 施 例 比 較 例

安定剤	1	2	3	4	1	2	3	4	5
AO-1	0.5	0.5	—	—	0.5	—	—	—	0.5
AO-2	—	—	0.5	0.5	—	0.5	—	—	—
B-1	0.5	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—
5 B-2	—	0.5	—	0.5	—	—	—	0.5	—
C-1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
黄変度	○	○	○	○	×	×	○	○	×
熱着色	○	○	○	○	○	○	×	×	×

10 実施例2 ポリウレタンの染色工程での耐抽出性

30mm φの単軸押出機を用い、下記表2の配合物を185℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレット5gと、界面活性剤アボランIW（バイエル社製）を1%添加したpH5の水溶液100mlをステンレス容器に入れ密閉し、120℃で2時間抽出を行った。抽出前後のペレットを、650ppmのNO_xガスに1時間曝露し曝露後の黄変度を評価し、抽出による耐NO_x変着色防止性の変化を求めた。黄変度は次の3段階に分けて評価した。結果を表2に示す。

○：黄変なし、△：淡黄色、×：濃黄色

抽出前後で、黄変度の変化のないものは、耐抽出性に優れることを意味する。

20 表2

	実施例	比較例
安定剤	1	1 2
AO-1	0.5	0.5 0.5
B-1	0.1	— —
25 C-1	—	0.1 —
D-1	0.5	0.5 0.5
黄変度		
抽出前	○	△ ×
抽出後	○	× ×

請求の範囲

1. ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

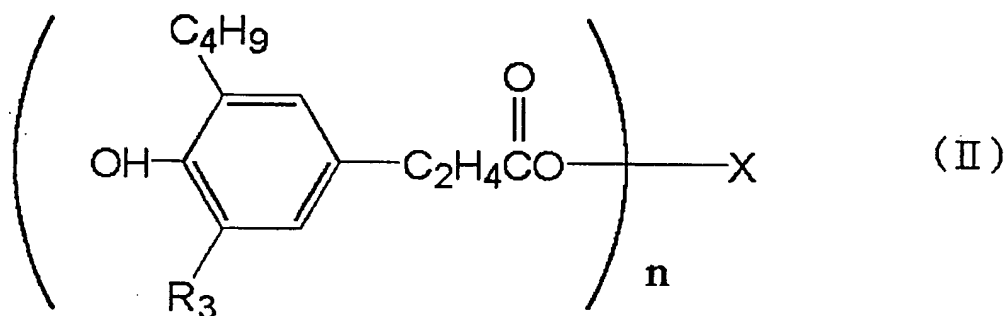
(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R_1 は、炭素数 12~21 のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物。

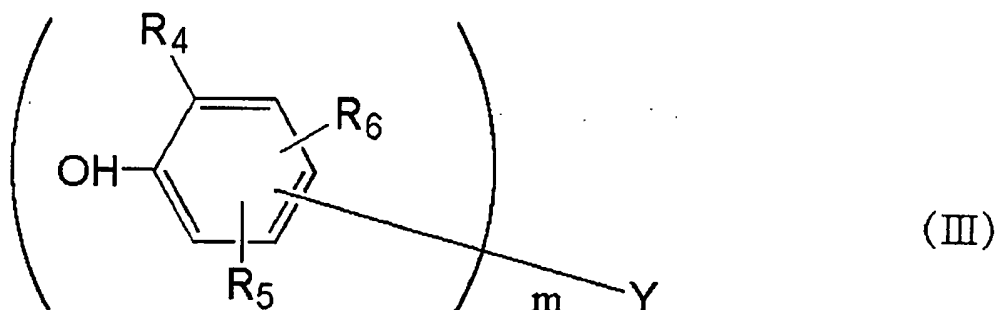
2. ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の組成物。



10

(R_3 は、炭素数 1~8 のアルキル基を示す。 n は、1~4 の整数を、 X はヘテロ原子および／または環状基を含んでも良い n 価の炭素数 1~18 のアルコール残基を表す。)

15



(R₄は、炭素数1～8のアルキル基を、R₅、R₆は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、mは1～3の整数を表す。Yはm価の基を表し、mが1の場合は水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、mが2の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数1～4のアルキリデン基を、mが3の場合はイソシアヌル酸-N,N'-N"-トリメチレン基または1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

3. アミド類が、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の組成物。

4. ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

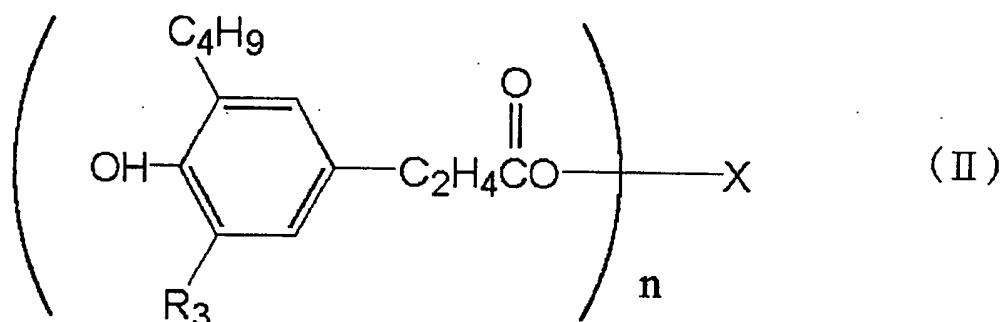
(B) 下記一般式(I)で示されるアミド類



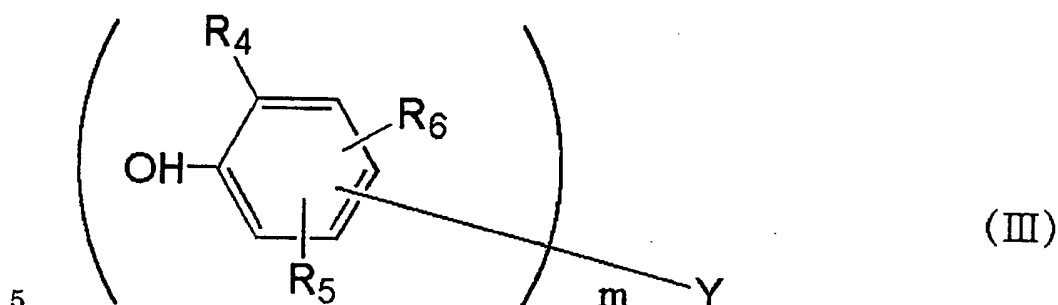
(式中、R₁は、炭素数12～21のアルキル基を表す)。

を配合することを特徴とするポリウレタンの変着色防止方法。

5. ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の方法。



(R_3 は、炭素数1～8のアルキル基を示す。 n は、1～4の整数を、 X はヘテロ原子および／または環状基を含んでも良い n 個の炭素数1～18のアルコール残基を表す。)



(R_4 は、炭素数1～8のアルキル基を、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、 m は1～3の整数を表す。 Y は m 個の基を表し、 m が1の場合は水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～18のアルキル基を、 m が2の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数1～4のアルキリデン基を、 m が3の場合はイソシアヌル酸- N,N',N'' -トリメチレン基または1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

6. アミド類が、ステアリン酸アミド、ペヘン酸アミドから選ばれる少なくとも1種である請求項4または5記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 46-27874, B (Toyo Products K.K.), 13 August, 1971 (13.08.71), Claims (Family: none)	1-6
Y	JP, 61-231049, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 15 October, 1986 (15.10.86) Claims & US, 4721744, A	1-6
Y	JP, 6-93070, A (Nippon Polyurethane Ind. Co., Ltd.) 18 November, 1991 (18.22.91) Claims (Family: none)	1-6
Y	JP, 57-108154, A (Sumika Color K.K., Toyota Motor Corporation), 06 July, 1982 (06.07.82) Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 November, 1999 (19.11.99)Date of mailing of the international search report
30 November, 1999 (30.11.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 52-3638, A (Bayer Aktiengesellschaft), 12 January, 1977 (12.01.77) Claims & US, 4116932, A & DE, 2523107, A1	1-6
Y	JP, 48-16880, A (Ciba-Geigy Corporation), 03 March, 1973 (03.03.73) Claims (Family: none)	1-6
Y	JP, 47-8156, A (Ciba-Geigy Corporation), 28 April, 1972 (28.04.72) Claims & US, 3779945, A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08L75/04, C08K5/20, 5/13, 5/105

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 46-27874, B (東洋プロダクツ株式会社) 13. 8月. 1971 (13. 08. 71) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 61-231049, A (住友化学工業株式会社) 15. 10月. 1986 (15. 10. 86) 特許請求の範囲 &US, 4721744, A	1-6
Y	JP, 6-93070, A (日本ポリウレタン工業株式会社) 18. 11月. 1991 (18. 22. 91)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 99

国際調査報告の発送日

30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP, 57-108154, A (住化カラー株式会社、トヨタ自動車工業株式会社) 6. 7月. 1982 (06. 07. 82) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 52-3638, A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 12. 1月. 1977 (12. 01. 77) 特許請求の範囲 &US, 4116932, A& DE, 2523107, A1	1-6
Y	JP, 48-16880, A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルサフト) 3. 3月. 1973 (03. 03. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 47-8156, A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルサフト) 28. 4月. 1972 (28. 04. 72) 特許請求の範囲 &US, 3779945, A	1-6